

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000458

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0403002  
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 May 2005 (09.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le - 1 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE

ETABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL

CRÉÉ PAR LA LOI N° 51-444 DU 19 AVRIL 1951





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> 23 MARS 2004 <b>LIEU</b> INPI PARIS B <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</b> 23 MARS 2004 PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL DODIN Catherine - D.I.P.I 25-29 Quai Aulagnier 92600 ASNIERES France	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA04140/CD			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composés monomériques possédant des propriétés optiques, polymères les comprenant et utilisation			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.83.73	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

23 MARS 2004 REMISE DES PIÈCES DATE 25 INPI PARIS B LIEU 0403002 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA04140/CD	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		DODIN	
Prénom		Catherine	
Cabinet ou Société		L'ORÉAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	25-29 Quai Aulagnier	
	Code postal et ville	92600	ASNIERES Cedex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.83.73	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Catherine DODIN 23 Mars 2004		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention a trait à de nouveaux composés monomériques présentant des propriétés optiques, notamment de fluorescence, ainsi qu'aux polymères susceptibles d'être préparés à partir de ces composés.

5 On connaît par exemple par EP728745 des dérivés de 1,8-naphthalimides qui peuvent être employés à titre de monomères pour préparer des polymères ayant des groupements photoluminescents dans la chaîne polymérique. Ces polymères trouvent notamment une application dans les dispositifs électroluminescents. Toutefois ces monomères et les polymères en dérivant, ne proposent qu'une palette  
10 de couleur limitée, peu compatible avec une utilisation dans le domaine cosmétique.

La présente invention a pour but de proposer de nouveaux monomères et des polymères les comprenant, présentant de bonnes propriétés optiques et susceptibles  
15 d'être préparés plus aisément que ceux de l'art antérieur.

Notamment en vue d'une exploitation industrielle, on recherche des composés, monomères et polymères, dont la réactivité est élevée ce qui permet un temps de réaction (polymérisation) court.

20 On recherche également des monomères et polymères présentant de bonnes propriétés optiques, avec une palette de couleur étendue, et susceptibles d'être employés en cosmétique.

Un objet de la présente invention est un composé monomérique de formule (I) telle que définie ci-après.  
25

Un autre objet de l'invention est un polymère comprenant au moins un tel composé monomérique.

30 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un tel composé monomérique ou d'un tel polymère le comprenant, dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence.

On a constaté qu'avec les composés selon la présente invention, la polymérisation  
35 est plus aisée, notamment de par la présence d'un groupement espaceur (G).

Par ailleurs, les monomères selon l'invention permettent l'obtention de polymères présentant une bonne liposolubilité, ce qui facilite leur mise en œuvre ultérieure, notamment dans les compositions cosmétiques qui comprennent généralement  
40 une phase grasse.

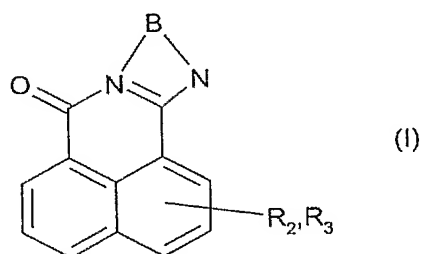
En outre, les monomères selon l'invention, et les polymères les comprenant, peuvent présenter, selon la nature des substituants, une variabilité de couleur importante, pouvant aller du jaune au rouge/violet. Ceci permet de disposer d'une gamme de composés, appartenant à la même famille chimique, et donc se formulant de manière similaire, qui proposent des diversités de couleurs ou de propriétés optiques remarquables; ceci facilite notamment le travail des formulateurs en leur permettant de garder une architecture commune à l'ensemble de leurs compositions, quel que soit les polymères à propriété optique employés.

Grâce à l'invention, on peut moduler les propriétés optiques des composés monomériques et des polymères en résultant: ainsi, d'une manière générale, lorsque le groupement X est un oxygène, le monomère résultant sera plutôt de couleur jaune/orange; lorsque le groupement X comprend un atome d'azote, le monomère résultant sera plutôt dans le domaine du rouge.

Par ailleurs, on a constaté que les monomères selon l'invention et les polymères les comprenant, présentent de bonnes propriétés de fluorescence. On rappelle que les composés fluorescents absorbent dans l'ultraviolet et dans le visible, et réémettent de l'énergie par fluorescence pour une longueur d'onde comprise entre 380 nm et 830 nm.

En outre, les polymères selon l'invention présentent l'avantage de se démaquiller plus facilement que des composés monomoléculaires fluorescents de l'art antérieur.

Les composés monomériques selon l'invention répondent à la formule (I) suivante:



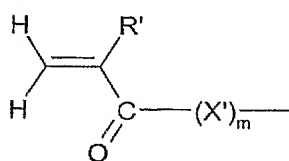
dans laquelle :

- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R<sub>2</sub> et/ou R<sub>3</sub> représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

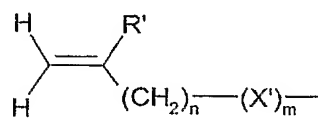
- X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- ou -NR- avec R représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

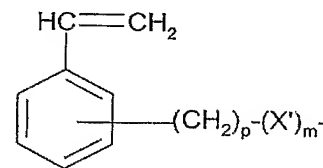
- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

20

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,

- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; de préférence X' représente O;

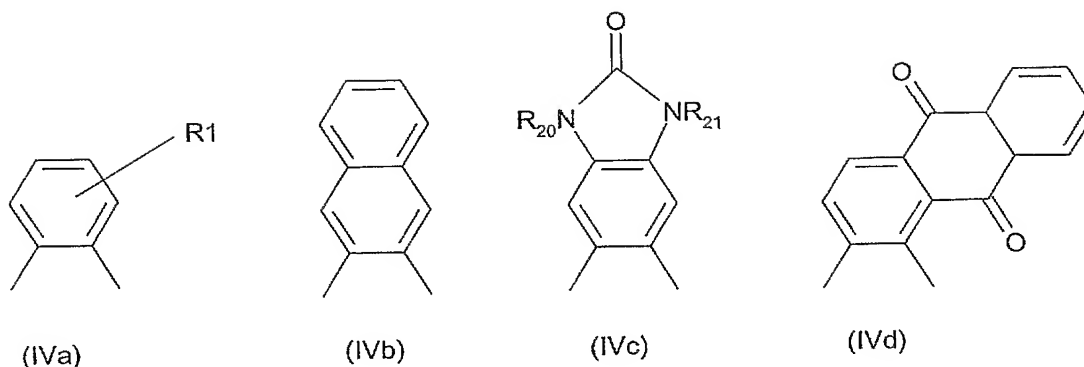
25

- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

30

- B représente l'un des groupements aromatiques divalents suivants (IVa) à (IVd) :





dans lesquels :

- R1 est un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes;
- R20 et R21 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-8, un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, benzyle, naphthyle ou phényle;

à l'exclusion des composés pour lesquels, simultanément, P est de formule (IIIa), X' est O, m = 1, X est NH et B est de formule (IVc).

Dans la présente invention, on entend par 'radical cyclique' un radical monocyclique ou polycyclique, qui se présente donc lui-même sous forme d'un ou plusieurs cycles, saturés et/ou insaturés, éventuellement substitués (par exemple cyclohexyle, cyclodécyle, benzyle ou fluorényle), mais également un radical qui comprend un ou plusieurs desdits cycles (par exemple p-tertbutylcyclohexyle ou 4-hydroxybenzyle).

Dans la présente invention, on entend par 'radical saturé et/ou insaturé', les radicaux totalement saturés, les radicaux totalement insaturés, y compris aromatiques, ainsi que les radicaux comportant une ou plusieurs doubles et/ou triples liaisons, le reste des liaisons étant des liaisons simples.

De préférence, R2 est un atome d'hydrogène, et donc R3 un groupement de formule (II).

Dans ledit groupement de formule (II), X est de préférence choisi parmi -O-, -NH- et -NR- avec R représentant préférentiellement un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

Notamment R peut être un radical éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, cyclooctyle, décyle, cyclodécyle, dodécyle, cyclododécyle, phényle ou benzyle.

Préférentiellement, X est choisi parmi -NH- et -NR- avec R représentant un cyclohexyle.

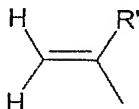
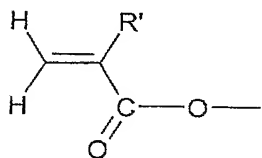
Toutefois, lorsque X est égal à NR, alors B est de préférence différent de la formule (IVa).

Le radical divalent G est de préférence un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si. Préférentiellement G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone.

Ainsi G peut être choisi parmi les radicaux éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1 éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène, cyclohexylène, heptylène, octylène, cyclooctylène, décylène, cyclodécylène, cyclohexyldiméthylène notamment de formule -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub>-, dodécylène, cyclododécylène.

Dans la formule (IIIb), si n = 0 alors de préférence, m = 0.

Le groupement polymérisable P est de préférence choisi parmi l'une des formules suivantes :

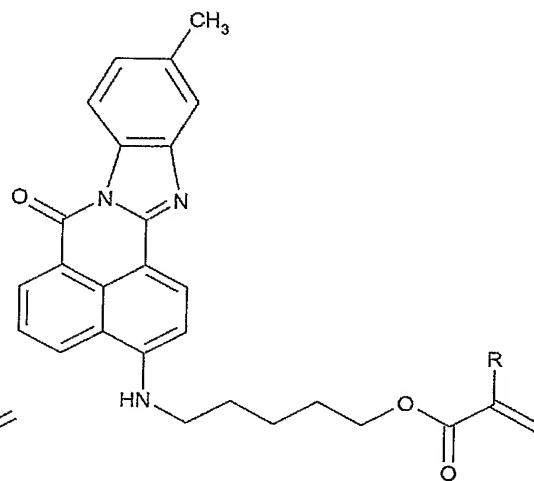
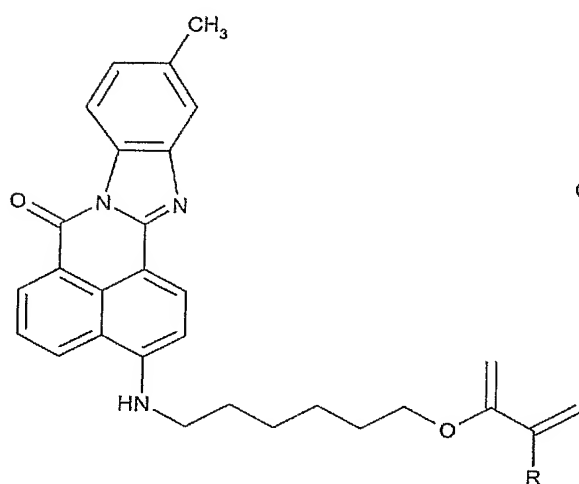
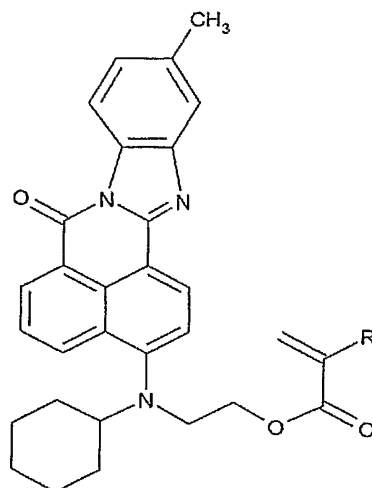
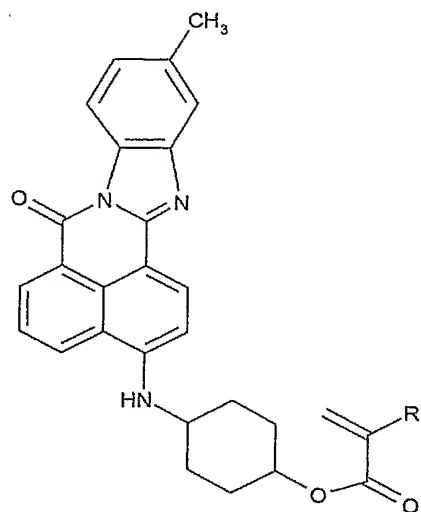


dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

Le groupement B est de préférence choisi parmi ceux de formule (IVa) dans laquelle R1 est préférentiellement un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, notamment 2 à 12, voire 3 à 6 atomes de carbone; en particulier R1 peut être un radical méthyle, éthyle ou propyle.

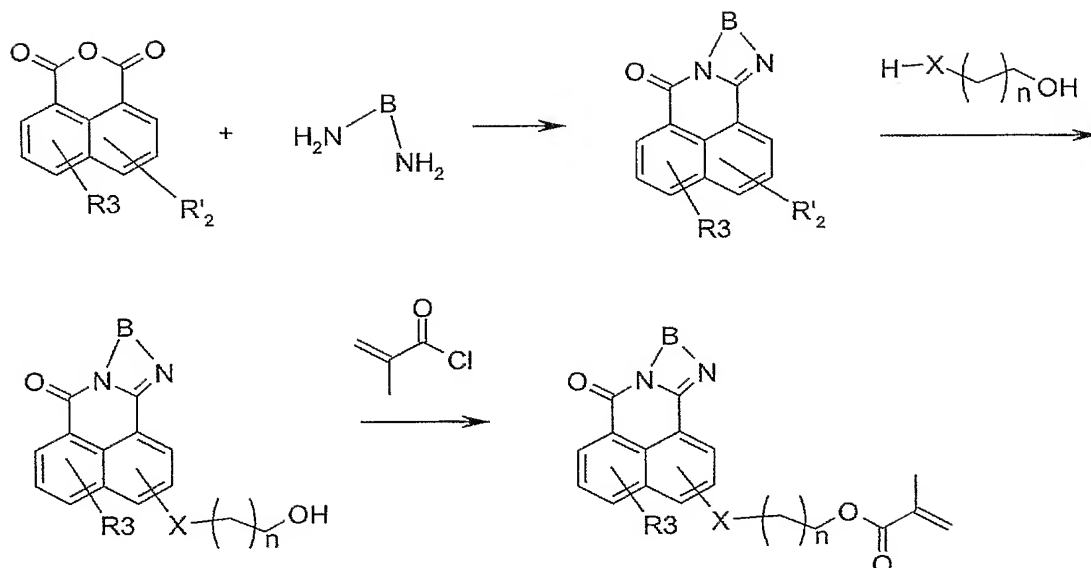


7



5 Certains de ces composés peuvent notamment être préparés selon l'état de la technique, par exemple selon l'enseignement du document EP728745, en particulier les composés pour lesquels X est N.

10 D'une façon schématique, le procédé général de synthèse, pour les composés pour lesquels X est O ou S, peut être représenté comme suit:



On peut ainsi faire réagir l'anhydride naphthalique adéquat avec une diamine primaire adéquate.

De préférence, la diamine est présente en léger excès par rapport à l'anhydride naphthalique, notamment à raison de 1 à 1,5 équivalent, de préférence 1,1 équivalent, pour 1 équivalent d'anhydride.

La réaction peut être effectuée dans un solvant choisi parmi les solvants dans lequel l'anhydride est soluble, et notamment le toluène, le xylène, l'acide acétique ou le NMP; la réaction est de préférence effectuée à reflux du solvant, par exemple à une température de 50-250°C, de préférence 80-160°C.

Puis on peut faire réagir l'isoquinolinone formé avec un diol, un aminoalcool ou un thioalcool.

Par exemple, lorsque  $R'_2$  est un halogène (chlore ou brome de préférence), il est possible d'effectuer une substitution nucléophile aromatique, en employant par exemple un diol ou un thioalcool, tels que le 1,3-propane-diol, le 1,5-propane-diol ou le 2-mercaptoéthanol, éventuellement sous forme d'alcoolate de métal alcalin (sodium par exemple).

La réaction peut être effectuée en l'absence de solvant, ou en présence d'un solvant dipolaire aprotique tel que le dichlorométhane, le THF (tétrahydrofurane), notamment à une température de 20-150°C.

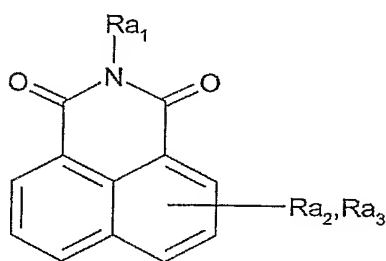
Les dérivés soufrés peuvent être oxydés dans des conditions douces de manière à conduire au sulfoxyde correspondant. En modifiant les conditions de l'oxydation, il est également possible de préparer le sulfone correspondant. On peut ensuite transformer ces sulfides, sulfoxydes et sulfones afin d'obtenir les méthacrylates ou acrylates recherchés.

Cette réaction peut être effectuée en présence d'une base telle que la triéthanolamine, dans un solvant tel que le tétrahydrofurane ou le dichlorométhane, notamment à une température de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ , de préférence 0 à  $80^{\circ}\text{C}$ .

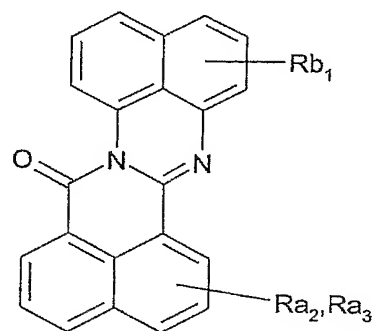
- 5 Ces composés monomériques peuvent être utilisés comme premier monomère pour préparer des copolymères les comprenant.

En particulier, les composés monomériques à effet optique selon l'invention peuvent être employés pour préparer des homopolymères ou des copolymères ne  
10 comprenant que des composés monomériques à effet optique de formule (I), seul ou en mélange, ou bien de formule (I) en mélange avec d'autres monomères à effet optique tels que ceux de formule A et/ou B telles que définies ci-après, ces différents composés pouvant alors par exemple être présents chacun à raison de 0,5 à 99,5% en poids, notamment 5 à 95% en poids, voire 10 à 90% en poids, encore  
15 mieux chacun à raison de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total du polymère. Ceci peut permettre notamment de préparer des polymères présentant une large palette d'effet optique (couleur notamment, azurant optique ou autre).

20 Parmi les composés monomériques à effet optique susceptibles d'être copolymérisés avec les composés monomériques de formule (I), et éventuellement avec un ou plusieurs des comonomères additionnels tels que définis ci-après, on peut citer les composés de formule (A) et/ou de formule (B) ci-après :



(A)



(B)

25 dans lesquelles :

- Ra1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi  $=\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ , et les atomes d'halogènes;  
30 et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- Ra2 et Ra3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -Xa-Ga-Pa (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux Ra2 et/ou Ra3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

5

- Rb1 est choisi parmi (i) un atome d'hydrogène, (ii) un halogène, (iii) un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub> et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs

10

hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; (iv) un groupement NRR' avec R et R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé en C1-6, notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle ou hexyle;

15

- Xa est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- ou -NR<sub>4</sub>- avec R<sub>4</sub> représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi

20

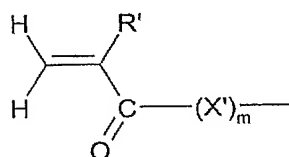
O, N, P, Si et S;

- Ga est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi

25

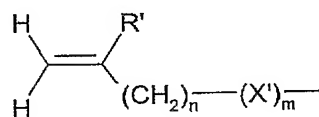
O, N, P, Si et S;

- Pa est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :

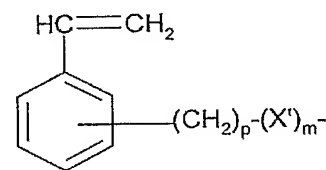


30

(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,

35

- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être subs-

titués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; et

- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

- 5 Les copolymères selon l'invention peuvent être statistiques, alternés ou greffés, ou séquencés, par exemple dibloc ou tribloc, comprenant lesdits composés monomériques à effet optique selon l'invention et des comonomères additionnels. Les composés monomériques selon l'invention peuvent former tout ou partie d'un bloc, ou séquence, voire de plusieurs blocs ou séquences. On peut ainsi préparer des
- 10 copolymères séquencés du type A-B, ABA, BAB, ABC où A est une séquence comprenant le ou les composés monomériques selon l'invention, éventuellement en mélange avec des comonomères additionnels, B et C étant des séquences distinctes, comprenant des comonomères additionnels, seuls ou en mélange, et identiques ou différents des comonomères présents dans la séquence A.
- 15 Les copolymères comprenant les composés monomériques selon l'invention peuvent également être du type gradient.

Dans ces copolymères, les composés monomériques à effet optique peuvent être présents en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 20 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

- 25 Les copolymères selon l'invention peuvent comprendre, en plus du ou des composés monomériques à effet optique de formule (I) et éventuellement (A) et/ou (B), au moins un comonomère additionnel qui est hydrophile, ou un mélange de tels comonomères.
- 30 Ces comonomères hydrophiles peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 2-70% en poids, encore mieux 5-50% en poids, voire 10-30% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

Dans la présente description, on désignera indifféremment par 'monomère hydrophile' les monomères dont les homopolymères sont solubles ou dispersibles dans l'eau, ou dont une forme ionique l'est.

Un homopolymère est dit hydrosoluble s'il forme une solution limpide lorsqu'il est en solution à 5% en poids dans l'eau, à 25°C.

Un homopolymère est dit hydrodispersible si, à 5% en poids dans l'eau, à 25°C, il forme une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La

40 taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1  $\mu\text{m}$  et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.



Un monomère sera dit 'hydrophobe' s'il n'est pas hydrophile.

De préférence, le ou les, comonomère additionnel hydrophile a une Tg supérieure ou égale à 20°C, notamment supérieure ou égale à 50°C, mais peut éventuellement avoir une Tg inférieur ou égale à 20°C.

Les copolymères selon l'invention peuvent comprendre au moins un comonomère additionnel hydrophobe, ou un mélange de tels comonomères.

Ces comonomères additionnels hydrophobes peuvent être présents à raison de 1 à 99,99% en poids, notamment 30-98% en poids, encore mieux 50-95% en poids, voire 70-90% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

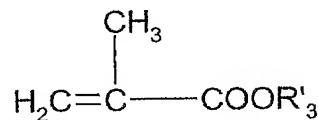
De préférence, le comonomère hydrophobe a une Tg supérieure ou égale à 20°C, notamment supérieure ou égale à 30°C, mais peut éventuellement avoir une Tg inférieur ou égale à 20°C.

Dans la présente invention, la Tg (ou température de transition vitreuse) est mesurée selon la norme ASTM D3418-97, par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry") sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -100°C et +150°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min dans des creusets en aluminium de 150 µl.

D'une manière générale, comme comonomère additionnel susceptible d'être copolymérisé avec au moins un composé monomérique de formule (I), on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants :

-(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

-(ii) les (méth)acrylates de formule:



$\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}'_3$  ou  
dans lesquelles R'<sub>3</sub> représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les

atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou un groupe phényle ;

notamment R'<sub>3</sub> peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe

hydroxyalkyle en C<sub>1-4</sub> tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C<sub>1-4</sub>) alkyle (C<sub>1-4</sub>) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,

- un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub>, tel que le groupe isobornyle,

5 - un groupe aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub> tel que le groupe phényle,

- un groupe aralkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

10 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

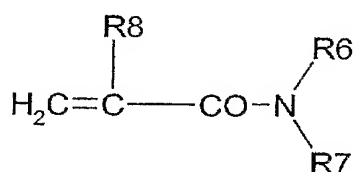
lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en

15 C<sub>1-4</sub>, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou un groupe phényle,

20 - R'<sub>3</sub> peut également être un groupe -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>-R'', avec m = 5 à 150 et R'' = H ou alkyle de C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

-(iii) les (méth)acrylamides de formule :

25



dans laquelle R<sub>8</sub> désigne H ou méthyle; et R<sub>7</sub> et R<sub>6</sub> identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou

30 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou un groupe phényle ;

35 notamment R<sub>6</sub> et/ou R<sub>7</sub> peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C<sub>1-4</sub> tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et

2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C<sub>1-4</sub>) alkyle (C<sub>1-4</sub>) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,

- un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub>, tel que le groupe isobornyle,

- un groupe aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub> tel que le groupe phényle,

5 - un groupe aralkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

10 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement interca-

15 lé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou un groupe phényle.

20 Des exemples de monomères (méth)acrylamide sont le (méth)acrylamide, le N-éthyl(méth)acrylamide, le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthyl(méth)acrylamide, le N,N-dibutylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-dodécylacrylamide, l'undécylacrylamide, et le N(2-hydroxypropyl)méthacrylamide).

25

-(iv) les composés vinyliques de formules :

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_9$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_9$  ou  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}_9$

dans lesquelles R<sub>9</sub> est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH<sub>2</sub>, OR<sub>14</sub> où R<sub>14</sub> représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> (le monomère est

30 un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide (NHCOCH<sub>3</sub>); un groupe OCOR<sub>15</sub> où R<sub>15</sub> représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :

35 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub> tel que isobornyle, cyclohexane,

40 - un groupe aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub> tel que phényle,

- un groupe aralkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>) tel que 2-phényléthyle ; benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

5 lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle  
10 pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes Si(R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>) où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou un groupe phényle.

Des exemples de monomères vinyliques sont le vinylcyclohexane, et le styrène.

15 Des exemples d'esters de vinyle sont l'acétate de vinyle le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle et le néododécanoate de vinyle.

Parmi les éthers de vinyle, on peut citer le vinyl méthyl éther, le vinyl éthyl éther et le vinyl isobutyl éther.

20

-(v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;

25 -(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

30 - (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

35

-(viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.

40

Les sels peuvent être formés par neutralisation des groupes anioniques à l'aide d'une base minérale, telle que LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH ou Zn(OH)<sub>2</sub>;

ou par une base organique telle qu'une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, notamment la triéthylamine ou la butylamine. Cette alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire peut comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et peut donc comporter par exemple une ou plusieurs fonctions alcool; on peut notamment citer l'amino-2-méthyl-2-propanol, la triéthanolamine et la diméthylamino-2-propanol. On peut encore citer la lysine ou la 3-(diméthylamino)-propylamine.

On peut également citer les sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. On peut aussi citer les sels d'acides organiques, qui peuvent comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyle. On peut notamment citer l'acide propionique, l'acide acétique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique et l'acide tartrique.

On peut bien évidemment utiliser plusieurs des comonomères additionnels ci-dessus mentionnés.

Le ou les comonomères additionnels peuvent être présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.

On choisit plus particulièrement les comonomères additionnels parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle.

On peut également citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxyle)silane, l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxyle)silane, l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

Lesdits polymères peuvent être préparés selon les méthodes connues de l'homme du métier, notamment par polymérisation radicalaire; polymérisation radicalaire contrôlée, par exemple par les xanthanes, les dithiocarbamates ou les dithioesters; par polymérisation à l'aide de précurseurs de type nitroxydes; par polymérisa-

tion radicalaire par transfert d'atomes (ATRP); par polymérisation par transfert de groupe.

5 D'une manière classique, la polymérisation peut être effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation, qui peut être un amorceur radicalaire, et notamment qui peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le t-butyl peroxy-2-éthylhexanoate; ou bien parmi les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile ou l'azobisdiméthylvaléronitrile, ou bien le 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoylperoxy)hexane. La réaction peut également être initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation de type UV, 10 par des neutrons ou par plasma.

Les composés monomériques à effet optique, ainsi que de préférence les homo- ou co-polymères les comprenant, présentent de préférence une longueur d'onde d'absorption comprise entre 200 et 550 nm, notamment entre 220 et 520 nm, voire 15 entre 240 et 500 nm.

Ils présentent de préférence une longueur d'onde d'émission comprise entre 350 et 750 nm, notamment entre 390 et 700 nm, voire entre 420 et 670 nm.

20 La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) des copolymères selon l'invention est de préférence comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.

On détermine les masses moléculaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel (GPC), éluant THF, 25 courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique et UV.

Les polymères et composés monomériques trouvent une utilisation toute particulière pour conférer à une composition des effets optiques, notamment de fluorescence.

30 Ladite composition peut notamment être une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant par ailleurs un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.

Ledit milieu peut notamment comprendre un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange eau/solvant(s) organique(s) hydrophile(s); et/ou une phase 35 grasse qui peut comprendre des cires, corps gras pâteux, gommes, solvants organiques lipophiles, huiles, et/ou de leurs mélanges; et/ou une phase particulière qui peut comprendre des pigments et/ou des nacrés et/ou des charges; et/ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et/ou les colorants liposolubles; et/ou au moins un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène; 40 et/ou au moins un ingrédient choisi parmi les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les ten-

sioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, ou leurs mélanges.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

5

#### Méthode de mesure de la longueur d'ondes (émission et absorption)

La mesure des longueurs d'ondes est réalisée à l'aide d'un fluorimètre Varian Cary Eclipse.

10 Sauf indication contraire, cette mesure est effectuée de la manière suivante : On dispose 20 mg de produit dans un cylindre de 50 ml. Afin de solubiliser le produit, on complète ledit cylindre jusqu'à 50 ml, à l'aide d'un solvant approprié, par exemple le dichlorométhane (DCM), le chloroforme ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). La solution résultante est mélangée et on en prélève 250 microlitres que l'on dispose

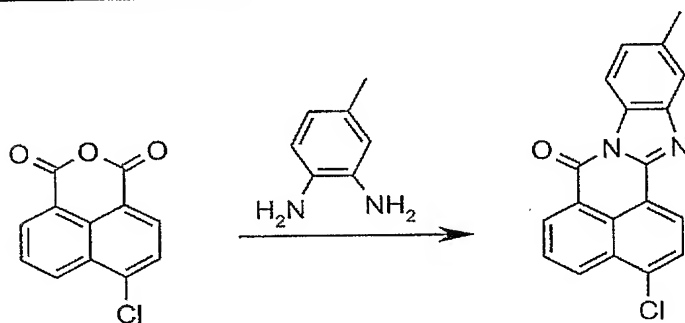
15

dans un cylindre de 50 ml, puis que l'on complète à nouveau avec le solvant jusqu'à 50 ml.  
On mélange le tout et l'on prélève un échantillon de la solution que l'on dispose dans une cuve fermée, en quartz et d'épaisseur 10 mm, qui est alors placée dans la chambre de mesure.

20

#### Exemple 1

##### 1/ première étape



25

Dans un tricol de 1 litre, sous atmosphère inerte (azote), on dispose 179,9 g (0,77 mol) de 4-chloro-1,8-naphthalic anhydride, puis l'on ajoute 1 litre de 2-(2-éthoxyéthoxy)-éthanol. Le mélange est chauffé à 100°C et il devient limpide orange. Sous agitation, on introduit goutte-à-goutte 100 g (0,78 mol) de 3,4-

30

diaminotoluène préalablement mis en solution dans 300 ml de 2-(2-éthoxyéthoxy)-éthanol. On rince l'ampoule avec 200 ml de ce solvant. On chauffe la solution réactionnelle à 150°C pendant 18 heures. Le mélange réactionnel résultant est alors laissé à refroidir à température ambiante. Le précipité est filtré sur fritté, puis lavé à l'éthanol. On le récupère et sèche sous vide. On obtient 211,3 g de cristaux

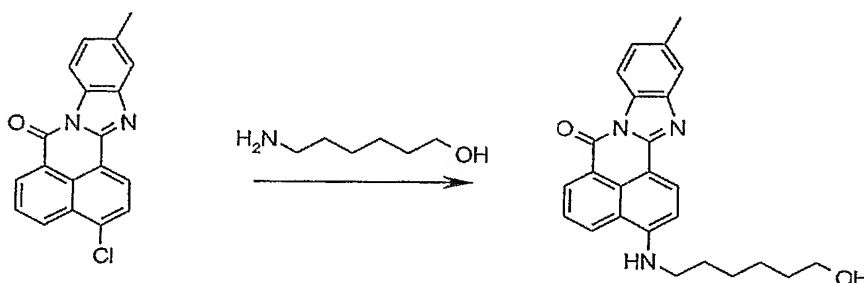
35

orange (rendement 72,6%).

Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  : 8.74 – 8.72 (1H), 8.61-8.42 (3H), 7.83 - 7.56 (3H), 7.24 - 7.22 (1H), 2.54 - 2.51 (3H).

5

2/ deuxième étape

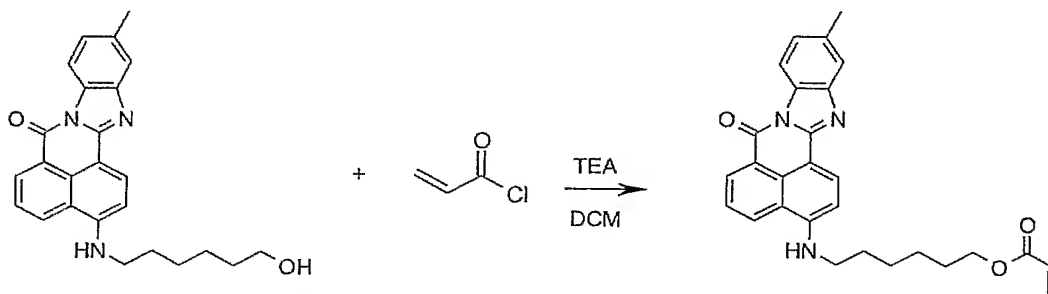
- 10 On dispose 13,6 g (42,7 mmol) de *p*-tolyl-4-chloroisoquinolinone dans un ballon tricol équipé d'un condensateur Dimroth et placé sous atmosphère inerte d'argon, et l'on ajoute 100,0 g (0,85 mol) de 6-aminohexane-1-ol. On mélange et l'on chauffe à 180°C afin d'obtenir un mélange homogène; on laisse réagir pendant 16 heures puis on laisse refroidir jusqu'à température ambiante et un précipité rouge se forme. On filtre ledit précipité et on le lave à l'éthanol. On obtient 17,0 g de produit recherché.

15

Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 400MHz)  $\delta$  : 8.82–8.20 (4H), 7.96-7.49 (3H), 7.28-7.15 (1H), 6.82-6.80 (1H), 4.37 (1H), 3.41-3.39 (2H), 2.49-2.45 (5H), 1.72-1.69 (2H), 1.48-1.36 (6H).

20

3/ Troisième étape

25

On dispose 5,0 g (12,5 mmol) de *p*-tolyl-4-(hexan-6-yl)isoquinolinone dans un ballon tricol équipé d'un condensateur Dimroth et placé sous atmosphère inerte d'argon. On ajoute 150 ml de dichlorométhane sec et l'on mélange jusqu'à obtention d'une solution homogène. On ajoute alors 7,0 ml (50 mmol) de triéthanol-



mine puis 4,1 ml (50 mmol) de chlorure d'acryloyle, sous agitation à 0°C. On laisse la température augmenter jusqu'à 25°C. On suit l'évolution de la réaction par CCM et lorsque l'on constate que tout a réagi, on ajoute 50 ml d'eau. La solution réactionnelle est alors lavée avec de l'eau salée + bicarbonate de sodium (brine), puis encore de l'eau, et séchée sur sulfate de sodium. On évapore les solvants sous pression réduite et l'on obtient 4,1g (rendement 73,5%) d'une poudre rouge.

### Caractérisation

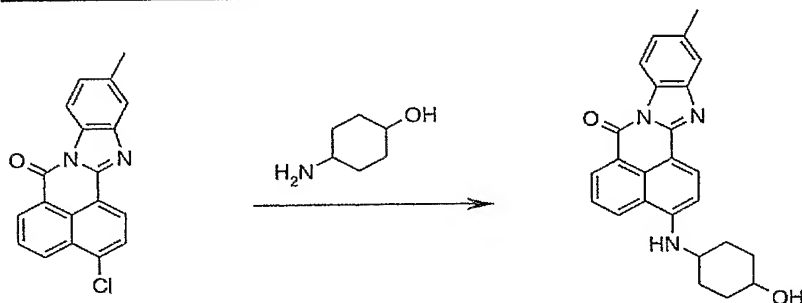
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 500MHz) δ: 8.70 – 8.68 (1H), 8.63 – 8.60 (1H), 8.44 – 8.42 (1H), 8.33 – 8.29 (1H), 7.90 – 7.88 (1H), 7.73 – 7.61 (2H), 7.27 – 7.23 (1H), 6.82 – 6.81 (1H), 6.32 – 6.29 (1H), 6.18 – 6.12 (1H), 5.92 – 5.89 (1H), 4.13 – 4.11 (2H), 3.41 – 3.37 (2H), 1.74 – 1.62 (4H), 1.47 – 1.40 (4H).

$\lambda_{\text{max}}$ absorption : 377 nm

$\lambda_{\text{max}}$ émission : 556 nm (rouge)

### Exemple 2

#### 1/ première étape



20

On dispose 8,0 g (25,1 mmol) de *p*-tolyl-4-chloro-isoquinolinone et 8,7g de trans-aminocyclohexanol (75,3 mmol, 3eq) dans un réacteur pour microonde. On ajoute 30 ml de NMP. Le réacteur est placé dans la cuve du micro onde avec une pale d'agitation en verre. On chauffe sous agitation jusqu'à 130°C en 5 minutes puis on maintient à 130°C pendant 4 heures. Le milieu solide devient petit à petit liquide et passe d'une solution pâteuse vert jaune à une solution liquide rouge bordeaux. On réalise une CCM (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH, 9 : 1) pour constater la fin de la réaction. On verse alors la solution réactionnelle dans 600 ml d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium; le produit précipite aussitôt; on le lave trois fois avec 600 ml d'eau, puis on le sèche sous vide et l'on obtient 9,07 g de poudre rouge bordeaux brillante (rendement 90,9%).

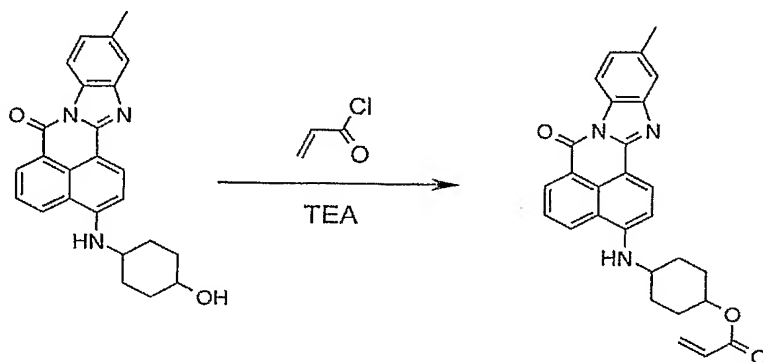
25

30

### Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 400MHz)  $\delta$  : 8.89 – 8.65 (2H), 8.50 – 8.42 (1H), 8.34 – 8.23 (1H), 7.76 – 7.18 (4H), 6.94 – 6.91 (1H), 4.65 (1H), 3.66 – 3.63 (1H), 3.52 – 3.47 (1H), 2.51 – 2.47 (3H), 2.09 – 2.02 (2 H), 1.94 -1.92 (2H), 1.55 – 1.37 (4H).

5 2/ deuxième étape



Dans un tricol de 1 litres, sous atmosphère inerte (argon), on dispose 10,0 g (25 mmol) de *p*-tolyl-4-(cyclohexylamino-4-hydroxy)-isoquinolinone puis l'on ajoute 350 ml de dichlorométhane. On mélange jusqu'à obtention d'une solution homogène. On introduit alors 3,31 g (33 mmol) de triéthanolamine. Sous agitation (500 tr/min) à 5°C, on introduit goutte-à-goutte 3,0 g (33 mmol) de chlorure d'acryloyle dans 50 ml de dichlorométhane, puis on chauffe la solution réactionnelle à 40°C. La réaction est suivie en CCM jusqu'à disparition du produit de départ. Après 3 heures de réaction, on lave la phase organique à l'eau et au bicarbonate de sodium, et encore avec l'eau. On sèche la phase organique sur sulfate de sodium, et on évapore les solvants. On obtient le produit brut qui est purifié sur silice. On récupère 5,1 g du produit recherché (rendement 45.2%).

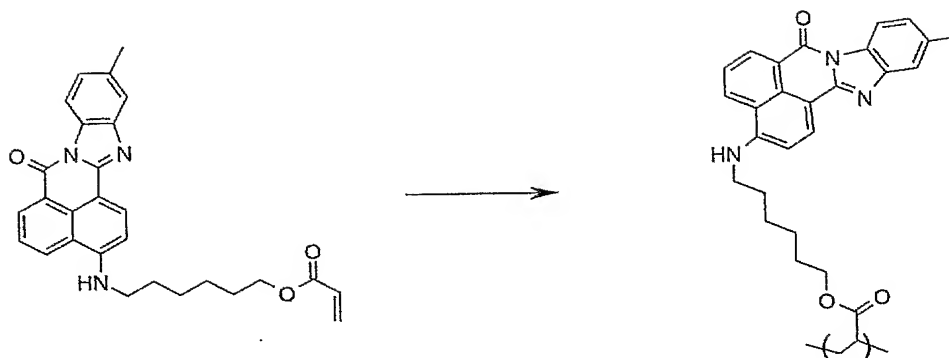
20 Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 400MHz)  $\delta$ : 8.89-8.65 (2H), 8.50-8.42 (1H), 8.34-8.23 (1H), 7.76-7.18 (4H), 6.94-6.91 (1H), 6.37-6.32 (1H), 6.23-6.16 (1H), 5.96-5.94 (1H), 4.79-4.76 (1H), 3.75-3.74 (1H), 2.49-2.45 (3H), 2.11-2.05 (4 H), 1.68-1.58 (4H).

25  $\lambda_{\text{max}}$ absorption : 472 nm  
 $\lambda_{\text{max}}$ émission : 587 nm

Exemple 3

On prépare un homopolymère selon l'invention à partir du monomère de l'exemple 1.



On dissout 1,0 g (2,2 mmol) de monomère préparé à l'exemple 1 dans 15 ml de THF anhydre, à 60°C, en présence de 180  $\mu$ l d'initiateur de polymérisation (Trigono-  
 5 nox 21S). On chauffe jusqu'à 90°C sous agitation, puis on maintient l'agitation pendant 20 heures. La viscosité de la solution augmente; on dilue le milieu par ajout de 20 ml de THF, puis on le précipite goutte à goutte dans 500 ml d'acétone refroidi à 0°C. On sèche le polymère obtenu à l'étuve (50°C) sous pression réduite.

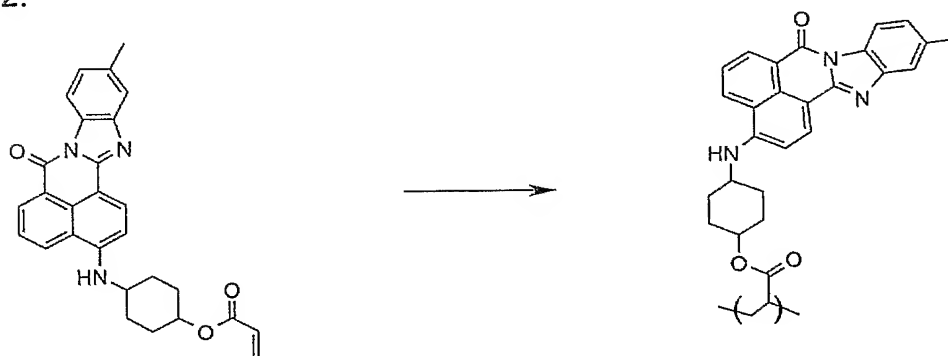
10 On obtient 0,56 g d'homopolymère (rendement : 56 %).

$\lambda_{\text{max}}$ absorption : 578 nm

$\lambda_{\text{max}}$ émission : 620 nm

#### Exemple 4

15 On prépare un homopolymère selon l'invention à partir du monomère de l'exemple 2.



On dissout 1,0 g (2,2 mmol) de monomère préparé à l'exemple 2 dans 15 ml de THF anhydre, à 60°C, en présence de 180  $\mu$ l d'initiateur de polymérisation (Trigono-  
 20 nox 21S). On chauffe jusqu'à 90°C sous agitation, puis on maintient l'agitation pendant 18 heures. La viscosité de la solution augmente; on dilue le milieu par ajout de 20 ml de THF, puis on le précipite goutte à goutte dans 500 ml d'acétone refroidi à 0°C. On sèche le polymère obtenu à l'étuve (50°C) sous pression réduite.

25

On obtient 0,54 g d'homopolymère (rendement : 54%).

$\lambda_{\text{max}}$ absorption : 472 nm

$\lambda_{\text{max}}$ émission : 587 nm

#### Exemple 5

- 5 On prépare un copolymère statistique selon l'invention.

10 On dissout 4 g du monomère préparé à l'exemple 1 dans 20 g de DMSO puis on ajoute de l'acrylate d'isobornyle (33 g), du méthacrylate d'isobornyle (33 g), de l'acrylate d'isobutyle (30 g), de l'isododécane (80 g) et 1 g d'amorceur 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox<sup>®</sup>141 d'Akzo Nobel). On chauffe jusqu'à 120°C et l'on maintient le mélange à cette température pendant 4 heures. On laisse ensuite le mélange refroidir à température ambiante, et, après remplacement du DMSO par de l'isododécane, on obtient une solution à 50% de matière sèche de polymère dans l'isododécane.

15

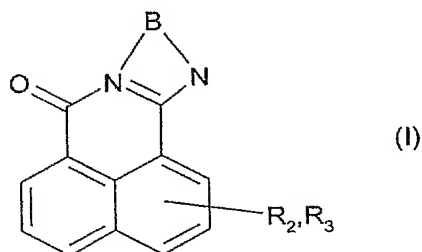
Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 43600 et un indice de polydispersité  $I_p$  de 6,8.

20

## REVENDICATIONS

1. Composé monomérique de formule (I) :

5



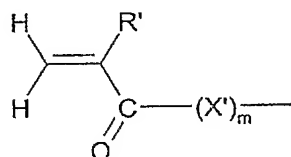
dans laquelle :

10 - R2 et R3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R2 et/ou R3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

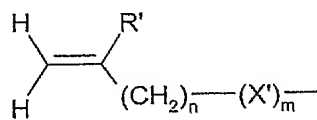
15 - X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- ou -NR- avec R représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi  
20 O, N, P, Si et S;

- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes;  
25 et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

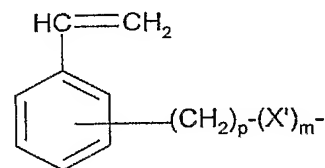
- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



30 (IIIa)



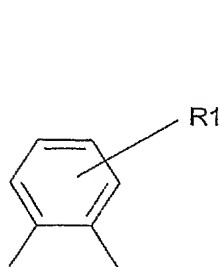
(IIIb)



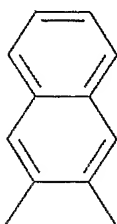
(IIIc)

dans lesquelles :

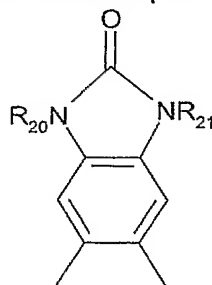
- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- X' représente O, NH ou NR" avec R" représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; de préférence X' représente O;
- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.
- B représente l'un des groupements aromatiques divalents suivants (IVa) à (IVd) :



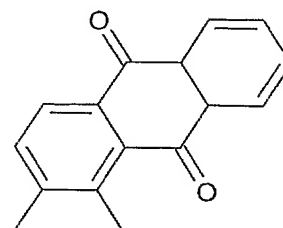
(IVa)



(IVb)



(IVc)



(IVd)

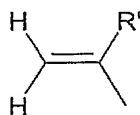
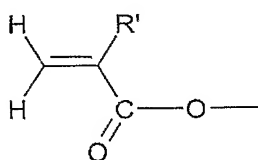
dans lesquels :

- R1 est un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes;
- R20 et R21 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-8, un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, benzyle, naphthyle ou phényle;

à l'exclusion des composés pour lesquels, simultanément, P est de formule (IIIa), X' est O, m = 1, X est NH et B est de formule (IVc).

2. Composé monomérique selon la revendication 1, dans lequel R2 est un atome d'hydrogène, et donc R3 un groupement de formule (II).
3. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, dans ledit groupement de formule (II), X est choisi parmi -O-, -NH- et -NR- avec R représentant préférentiellement un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S.

4. Composé monomérique selon la revendication 3, dans lequel le radical R est un radical éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, cyclooctyle, décyle, cyclodécyle, dodécyle, cyclododécyle, phényle ou benzyle.
5. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle X est choisi parmi -NH- et -NR- avec R représentant un cyclohexyle.
6. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le radical divalent G est un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si.
7. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone
8. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel G est choisi parmi les radicaux éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1 éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène, cyclohexylène, heptylène, octylène, cyclooctylène, décylène, cyclodécylène, cyclohexyldiméthylène notamment de formule -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub>-, dodécylène, cyclododécylène.
9. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le groupement polymérisable P est choisi parmi l'une des formules suivantes :

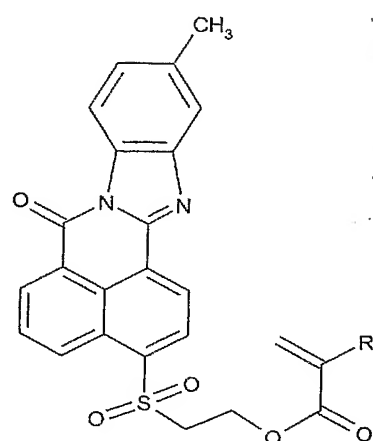
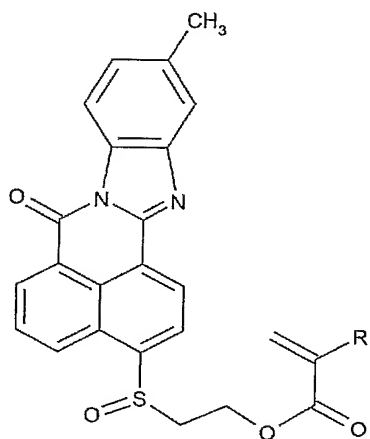
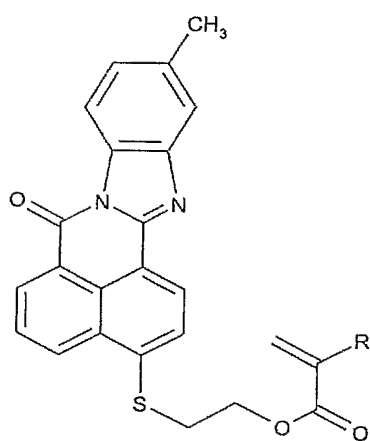
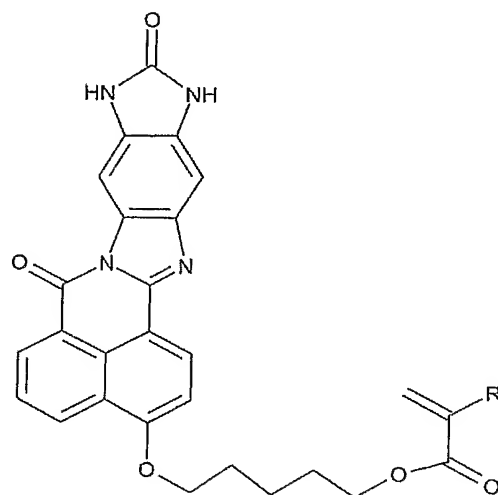
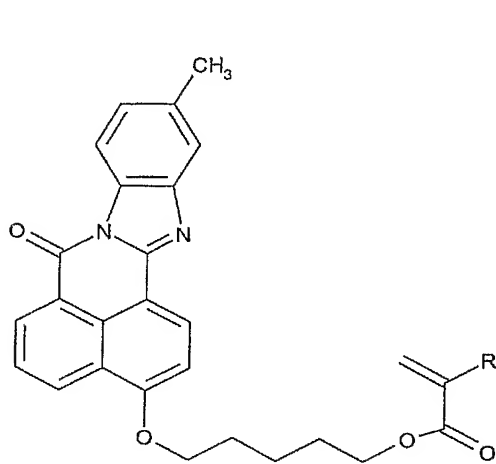


dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

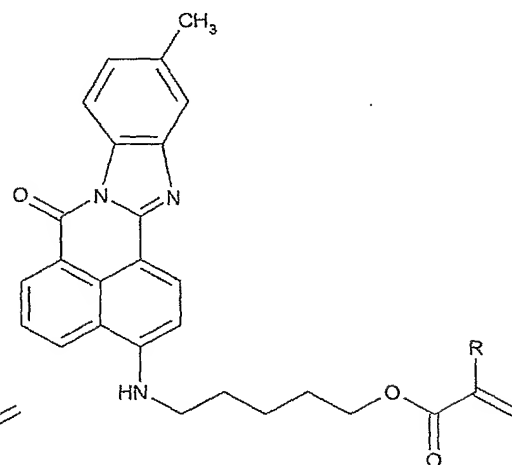
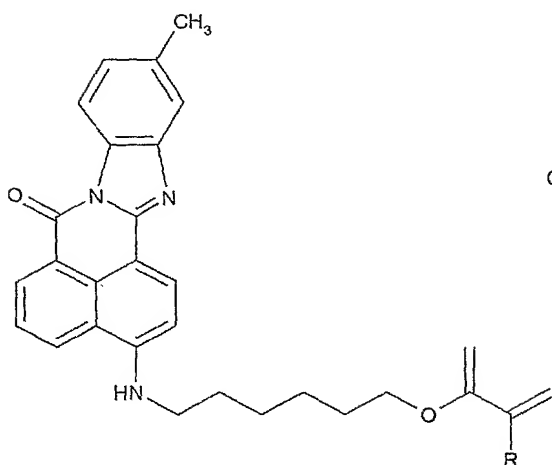
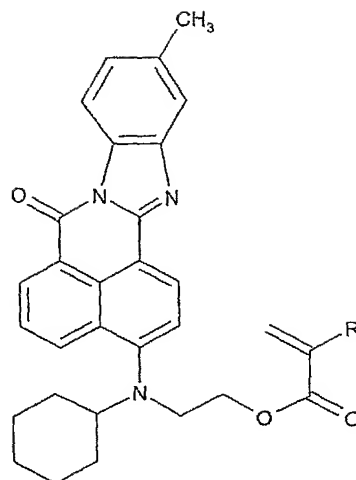
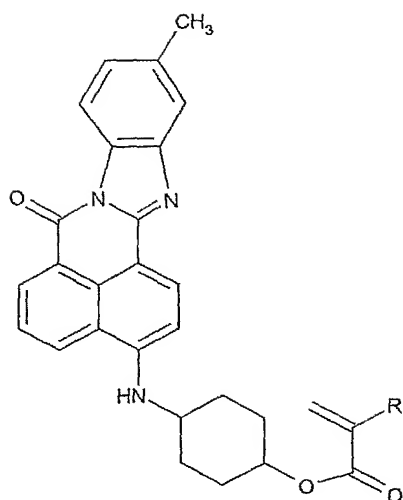
10. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le groupement B est choisi parmi ceux de formule (IVa) dans laquelle R<sub>1</sub> est préférentiellement un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé, com-

prenant 1 à 32 atomes de carbone, notamment 2 à 12, voire 3 à 6 atomes de carbone; en particulier R1 peut être un radical méthyle, éthyle ou propyle.

11. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, répondant à l'une des formules suivantes, dans lesquelles R est l'hydrogène ou méthyle:







12. Polymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications précédentes.

5

13. Polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est un homopolymère d'un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11.

10 14. Polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est un copolymère ne comprenant que des composés monomériques tels que définis à l'une des revendications 1 à 11.

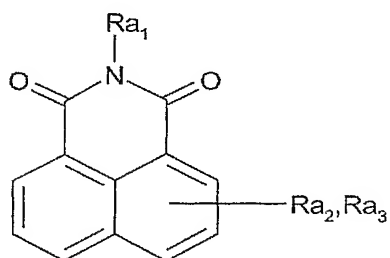
15 15. Polymère selon la revendication 14, caractérisé en ce que les composés monomériques sont présents chacun à raison de 0,5 à 99,5% en poids, notamment 5 à 95% en poids, voire 10 à 90% en poids, encore mieux chacun à raison de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total du polymère.

16. Polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est un copolymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11, et au moins un comonomère additionnel.

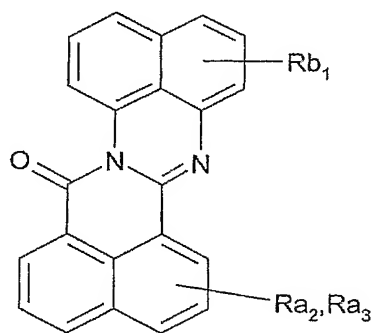
5 17. Polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est un copolymère statistique, alterné, greffé, séquencé ou gradient.

10 18. Polymère selon l'une des revendications 16 à 17, caractérisé en ce que le composé monomérique est présent en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids dudit polymère, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

15 19. Polymère selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel à effet optique choisi parmi les composés de formule (A) et/ou de formule (B) ci-après :



(A)



(B)

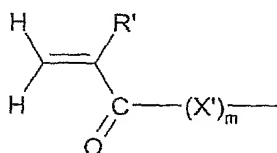
20 dans lesquelles :

- Ra1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

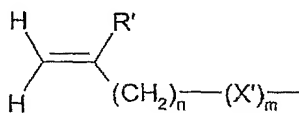
30 - Ra2 et Ra3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -Xa-Ga-Pa (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux Ra2 et/ou Ra3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

- Rb1 est choisi parmi (i) un atome d'hydrogène, (ii) un halogène, (iii) un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub> et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; (iv) un groupement NRR' avec R et R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé en C1-6, notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle ou hexyle;
- Xa est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- ou -NR<sub>4</sub>- avec R<sub>4</sub> représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- Ga est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

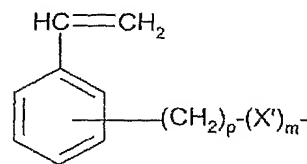
- Pa est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,  
 - X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; et  
 - m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

20. Polymère selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel hydrophile, ou un mélange de tels

comonomères, qui peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 2-70% en poids, encore mieux 5-50% en poids, voire 10-30% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

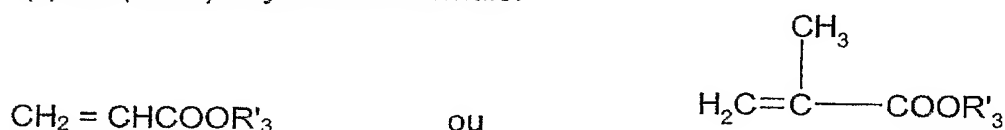
- 5 21. Polymère selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel hydrophobe, ou un mélange de tels comonomères qui peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 30-98% en poids, encore mieux 50-95% en poids, voire 70-90% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

10

22. Polymère selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants :

- 15 -(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

-(ii) les (méth)acrylates de formule:

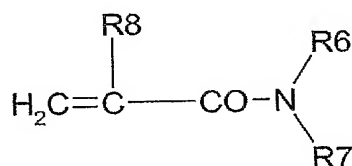


- 20 dans lesquelles R'<sub>3</sub> représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les
- 25 atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou un groupe phényle ; notamment R'<sub>3</sub> peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe
- 30 hydroxyalkyle en C<sub>1-4</sub> tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C<sub>1-4</sub>) alkyle (C<sub>1-4</sub>) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub>, tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub> tel que le groupe phényle,
- 35 - un groupe aralkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétra-
- 40 hydrofurfurylméthyle,

- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C<sub>1-4</sub>, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou un groupe phényle,
- 10 - R'<sub>3</sub> peut également être un groupe -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>-R'', avec m = 5 à 150 et R'' = H ou alkyle de C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

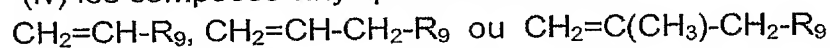
-(iii) les (méth)acrylamides de formule :



- 15 dans laquelle R<sub>8</sub> désigne H ou méthyle; et R<sub>7</sub> et R<sub>6</sub> identiques ou différents représentent :
- un atome d'hydrogène; ou
  - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou un groupe phényle ;
  - 20 notamment R<sub>6</sub> et/ou R<sub>7</sub> peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C<sub>1-4</sub> tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C<sub>1-4</sub>) alkyle (C<sub>1-4</sub>) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
  - 30 - un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub>, tel que le groupe isobornyle,
  - un groupe aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub> tel que le groupe phényle,
  - un groupe aralkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
  - 35 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
  - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou un groupe phényle.

-(iv) les composés vinyliques de formules :



dans lesquelles R<sub>9</sub> est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH<sub>2</sub>, OR<sub>14</sub> où R<sub>14</sub> représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide (NHCOCH<sub>3</sub>); un groupe OCOR<sub>15</sub> où R<sub>15</sub> représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub> tel que isobornyle, cyclohexane,

- un groupe aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub> tel que phényle,

- un groupe aralkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>) tel que 2-phényléthyle ; benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes Si(R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>) où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou un groupe phényle.

-(v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;

5    -(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

10    - (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

15    -(viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.

20    23. Polymère selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisé en ce que le ou les comonomères additionnels sont présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.

30    24. Polymère selon l'une des revendications 16 à 23, caractérisé en ce que les comonomères additionnels sont choisis parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle; ou encore l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

40    25. Polymère selon l'une des revendications 16 à 24, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.

26. Utilisation d'au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11, ou d'au moins un polymère tel que défini à l'une des revendications 12 à 25, dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence.





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .../...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA04140/BN/CD	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0403002	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composés monomériques possédant des propriétés optiques, polymères les comprenant et utilisation			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LUUKAS	
Prénoms		TIMO	
Adresse	Rue	65, avenue Georges Clémenceau	
	Code postal et ville	91300	MASSY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
09 Juillet 2004  Catherine DODIN			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



